



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

저온 상압 화학 기상 증착시 교류전압이
실리콘 나노와이어의 합성에 미치는 영향

**Effect of AC Bias on Deposition Behavior of
Silicon Nanowires
by APCVD at Low Temperature**

2012년 12월

서울대학교 대학원

재료공학부

이 재 영

저온 상압 화학 기상 증착시 교류전압이
실리콘 나노와이어의 합성에 미치는 영향

**Effect of AC Bias on Deposition Behavior of
Silicon Nanowires
by APCVD at Low Temperature**

지도 교수 황 농 문

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2012년 12월

서울대학교 대학원
재료공학부
이 재 영

이재영의 석사 학위논문을 인준함
2012년 12월

위 원 장
부위원장
위 원

홍 성 현
김 미 영
황 농 문

(인)
(인)
(인)

초 록

큰 종횡비(aspect ratio)를 가진 나노와이어(nanowire)는 최근 수십 년 간, bulk 재료와는 다른 특수한 물성으로 인하여 큰 주목을 받아오고 있다. 우수한 전기적, 광학적 성질을 나타내는 반도체 나노와이어는 나노 스케일의 FET(field effect transistor), LED(light emitting diode), 센서 등 여러 분야에 적용될 수 있게 많은 연구가 진행중에 있다. 특히 실리콘 반도체 산업은 이미 고도화로 발전되어 있기 때문에 실리콘 나노와이어를 다양하게 적용 할 수 있다는 점에서 중요하다. 현재 대부분의 산업에서 주목하고 있는 부분은 투명한 유리 위에 실리콘 박막이나 나노와이어를 증착하는 것이다. 이는 유리의 특성상 저온공정이 필요한데 주로 플라즈마를 이용한 증착방법을 통해 저온에서 유리 위에 실리콘을 증착하고 있다. 하지만 이보다 장치가 비교적 간단하고 비용이 절감될 수 있는 상압 화학 기상 증착(atmospheric pressure chemical vapor deposition)에서는 저온에서 유리 위에 실리콘 나노와이어의 증착이 굉장히 힘들다.

본 연구의 목적은 기상에 존재하는 하전된 나노입자(charged nanoparticles)를 교류 전압을 이용하여 저온에서 이미지 포스가 약한 유리 기판 위에 상압 화학 기상 증착(atmospheric pressure chemical vapor deposition)법을 통하여 실리콘 나노와이어를 증착하는 것이다. 먼저 기상에 하전된 나노입자의 존재유무를 DMA(Differential Mobility Analyzer)를 이용하여 확인하였고, 저온지역에서 실리콘 나노와이어를 성장시키기 위해 교류전압

(Alternative Bias)를 통하여 실리콘 나노 입자 들을 이미지포스가 작은 유리 위에 증착하였다. 교류전압의 세기에 변화를 주어 유리 기판 위에 증착되는 하전된 나노입자들의 단위면적당 개수나 분포를 FESEM을 통해 확인하였다. 또한 이미 증착이 이루어진 실리콘 입자들과 유리의 이미지포스 차이로 인해 이미 증착된 실리콘 위에 기상인 실리콘들이 증착되었고 정전기적인 에너지로 인해 실리콘 나노와이어가 성장하여 결국 증착이 이루어 지지 않는 상압 화학 기상 증착법 저온 지역에서 실리콘 나노와이어가 생성되는 실험을 진행하였다.

이러한 실험결과를 통하여 하전된 나노 입자와 교류전압을 통해 선택적 증착현상으로 인해 증착이 되지 않던 저온에서 유리 위에 실리콘 나노와이어를 증착시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 직접적인 유리 위에서 나노와이어가 성장되기 보다는 미리 증착된 실리콘 나노 입자들을 통해 나노와이어가 성장되므로 초기 실리콘 나노 입자들을 교류전압을 통하여 고르게 분포시킨다면 유리 위에 저온에서 고른 실리콘 나노와이어를 성장시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

주요어 : 하전된 나노입자, 상압 화학 기상 증착, 실리콘 나노와이어, 교류전압, 저온증착, 선택적 증착

학번 : 2011-20660

목 차

1. 서론	7
2. 이론적 배경	9
2.1 하전된 나노입자 이론	9
2.1.1 전하를 띤 나노입자 이론	9
2.1.2 하전된 나노입자의 생성원리.....	12
2.1.3 표면이온화(Surface ionization)	16
2.1.4 하전된 나노입자 이론을 통한 나노와이어의 생성원리	18
2.1.5 하전된 실리콘 나노입자의 성장과 거동.....	20
2.1.6 하전된 나노입자 측정방법.....	21
2.1.7 하전된 나노입자 측정을 위한 DMA-FCE 시스템.....	22
2.2 나노와이어의 성장법.....	24
2.2.1 VLS(Vapor-Liquid-Solid)를 이용한 나노와이어 성장	24
2.2.2 레이저를 이용한 나노와이어의 성장.....	25
2.2.3 자기촉매(self-catalytic) VLS 방법.....	25
2.2.4 VS(Vapor-Solid) 성장기구.....	26
2.2.5 용액을 이용한 성장법.....	27
3. 실험방법	28
3.1 APCVD의 저온 지역에서의 하전된 나노입자 측정.....	28
3.2 교류 전압을 통한 실리콘 나노입자 증착 실험.....	33
3.3 TEM grid를 통한 실리콘 나노입자 포획 실험.....	36
3.4 실리콘 나노입자들을 통한 실리콘 나노와이어의 성장.....	37
4. 실험결과 및 분석	38
4.1 APCVD 저온지역에서 하전된 나노입자 측정 실험.....	38
4.2 교류전압을 이용한 실리콘 나노입자들 증착.....	40
4.3 TEM grid를 통한 하전된 실리콘 나노입자 포획.....	45
4.4 실리콘 나노입자를 통한 실리콘 나노와이어의 성장.....	49

5. 결론	54
6. 참고문헌	57

1. 서론

현재 우리가 사용하고 있는 전자제품들의 대부분은 나노기술(nanotechnology)이 집약되어 있다. 1980년대 주사전자현미경이나 투사전자현미경을 통해 실질적인 나노구조를 관찰함으로써 수많은 연구가 진행되어왔고 특히 현재 전자 산업에서 매우 중요한 물질인 실리콘박막에 관한 연구는 한계점에 다다르기 시작했다. 하지만 그 중 실리콘 나노와이어는 한계에 부딪힌 이런 전자소자들의 기본 골격(building block)이 될 수 있다는 결과들이 나오면서 2차원적인 현재의 반도체 기술을 뛰어넘어 3차원적인 회로의 시대를 열 수 있는 중요한 물질로 인식되고 있다.

나노와이어란 그 굵기가 10^{-9}m 단위인 1차원적 구조의 물질로서 일반적으로 종횡비가 1000이상을 갖고 있다. 즉, 표면적이 극대화되는 특성(large surface area effect) 이외에, 양자역학적 제한효과(quantum mechanical confinement effect)를 갖고 있어 기존의 벌크(bulk) 스케일의 물질과는 물리적, 화학적, 광학적 특성이 다르다.

특히 실리콘 나노와이어는 나노 스케일의 반도체 소자의 집적에 있어서 가장 주목받는 재료이다[1]. 실리콘 나노와이어의 우수한 전기적 특성을 이용한 전계효과 트랜지스터나 논리회로, 각종 센서, 그리고 레이저, LED 와 같은 광학 소자 등에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[2-7].

나노와이어의 생성에 대해 대부분의 사람들은 VLS(Vapor - Liquid - Solid)이론을 믿고 있다. 하지만 많은 실험이 진행될수록 VLS 이론으로 설명하기 힘든 부분이 많아지고 있다. VLS 이론은

주로 나노와이어의 생성에 있어 촉매를 사용하고 있는데 실질적인 실험에서는 촉매가 없음에도 불구하고 나노와이어가 만들어 지기 일수이다.

게다가 현재 대부분의 산업에서는 유리 위에 실리콘 나노와이어를 이용하려는 시도가 많은데 융점이 낮은 유리 특성상 저온에서 공정이 이루어 져야 한다. 물론 플라즈마를 이용하거나 다른 장비들로 유리 위에 실리콘을 증착하고 있지만 이들은 주로 저압이나 진공이 필요하고 복잡한 과정을 거쳐야 한다. 또한 선택적 증착현상도 산업에서 많이 발생하는데 이를 제대로 이해하지 못하고 있다.

따라서 이러한 문제점들을 해결해 보기 위해 본 연구에서는 하전된 나노입자이론을 바탕으로 상압화학증착을 통해 저온에서 유리 위에 실리콘 나노와이어를 증착하는 시도를 하였다. 특히 이미지 포스가 낮은 유리 기판 위에 실리콘 나노와이어가 보통 잘 성장되지 않는데 이를 해결하기 위해 교류전압을 걸어 정전기적인 힘을 이용하였다. 또한 교류전압을 통해 증착한 유리 위의 실리콘 입자와 유리와의 이미지포스 차이로 인하여 기상의 입자들이 실리콘위로 달라붙게 되고 정전기적인 힘을 통해 나노와이어로 성장되게 하였다. 즉 본 연구를 통하여 저온지역에서 발생하였던 선택적 증착의 해석에 대한 접근과 교류 전압이 어떤영향을 미치는 지 알 수 있고, 이미지 포스의 차이로 인해 발생하는 현상과 정전기적인 힘으로 인해 증착이 되지 않는 저온지역의 유리 위에서 실리콘 나노와이어를 합성할수 있다는 것을 알 수 있다.

2. 이론적 배경

2.1 하전된 나노입자 이론

2.1.1 전하를 띤 나노입자 이론 (TCN : Theory of Charged Nanoparticles)

종래의 박막성장에 관한 일반적인 이론은 원자 혹은 분자가 기판 위에서 핵생성(Nucleation)과 성장과정을 거쳐 박막을 형성한다는 것이다. 즉, 원자 또는 분자가 박막 표면에 흡착된 후 표면에너지가 낮추기 위해서 terrace 에서 ledge, kink 로 이동하면서 박막 또는 나노구조물이 성장하는 소위 terrace-ledge-kink(TLK) 모델로 설명하고 있다. 그러나 실제 박막공정에서는 이러한 원자에 의한 결정성장 이론으로는 설명할 수 없는 많은 현상들이 나타난다. 대표적인 예로 저압 열선 화학 증착(hot-wire chemical vapor deposition(HW-CVD))법을 이용해서 다이아몬드를 합성할 때 Si 기판 위에는 다이아몬드가 증착되고, Fe 기판 위에는 soot 가 쌓인다. 만약 원자 단위에 의해서 증착이 이루어 진다면 soot 와 같이 결합력이 약한 증착물이 생기는 현상을 설명할 수 없다. 하지만 하전된 나노입자이론을 이용해서 설명하면 위와 같은 특이한 현상을 쉽게 설명할 수 있다. 예를 들어, 증착되는 단위가 하전된 나노입자라고 가정하면 전하를 교환하는 특별한 성질을 갖는 Fe 기판 위에 하전된 나노입자가 수 나노 이내로 접근하면 나노입자가 Fe 기판에 전하를 빼앗기고 중성 입자가 되고 동시에 전하에 의하여 안

정화된 다이아몬드가 흑연으로 바뀐다. 이러한 중성 흑연 나노입자는 입자들간의 반데르발스 인력이 우세하게 되어 무작위적인 브라운 운동을 하면서 증착되어 soot 와 같은 약한 결합을 갖는 구조를 만든다[8]. 반면 실리콘 기판 위에 하전된 나노입자가 접근하면 전하를 실리콘 기판에 빼앗기지 않고 계속 유지하여 다이아몬드 구조를 계속 유지하면서 입자들 간의 척력이 작용해서 무작위적인 증착이 일어나지 않고 자기조립 (self assembling)에 의해서 다이아몬드와 같이 완벽한 박막으로 성장한다[9].

Hwang 등[10]은 기상(gas phase)에서 생성된 하전된 나노입자(charged nanoparticles)가 증착단위로 작용한다고 제안하였고, 실험적으로 HW-CVD 에서는 음으로 하전된 나노입자가 지배적으로 존재함을 확인하였다. HW-CVD 공정에서는 열선과 접촉을 한 전기음성도가 높은 분자의 표면이온화에 의하여 음이온이 생성되고, 이 음이온에 이온유도핵생성 (Ion-induced nucleation)에 의하여 음으로 하전된 나노입자가 생성된다. 그러나 APCVD 공정은 온도가 낮아서 표면이온화에 의한 이온의 생성량이 극히 적을 것으로 판단된다. 그러나 APCVD 로 합성된 박막의 미세조직을 관찰하면 하전된 나노입자에 의한 증착으로 믿어지는 cauliflower 조직이 빈번하게 관찰된다. 이러한 결과는 APCVD 에서도 하전된 나노입자가 생성이 되고 이들이 박막을 형성시키는 주된 증착종이라는 것을 암시한다.

한편 Hwang 등은 저압 화학 증착 공정에 의하여 합성된 실리콘

나노선의 성장이 하전된 나노입자와 증착된 실리콘의 정전기적 상호작용에 의하여 설명될 수 있음을 보였다. 또한 탄소나노튜브도 이러한 하전된 나노입자가 Ni 과 같은 촉매금속입자에 우선적으로 달라붙어 성장한다고 제안하였다. 이러한 것은 많은 연구가 행해지고 있는 탄소나노튜브와 나노선을 포함한 각종 나노구조가 이러한 하전된 나노입자에 의하여 생성될 수 있음을 암시한다.

2.1.2 하전된 나노입자의 생성원리

하전된 나노입자가 기상에서 생성되려면, 기상의 생성물질이 과포화 상태에 있어서 응축이 일어나야 한다. 과포화도는 어떤 물질이 기상에서 수용할 수 있는 한계를 넘어서 과도하게 들어있는 상태를 말한다. 과포화 상태에서 핵생성이 일어나고 그 핵으로부터 비로소 나노크기의 입자가 성장한다. 기상 핵생성 (nucleation in gas phase)은 여러 가지 원인에 의하여 일어날 수 있는데, 특히 이온이 풍부하게 존재하고 광 여기된 (photo-excited) 기체 속에서 기상 핵 생성이 유발된다는 사실은 잘 알려져 있으며, 이들을 각각 이온 유도 핵생성 (Ion-induced nucleation)과 광 유도 핵생성 (Photo-induced nucleation)이라 부른다. 이온에 의한 기상 핵생성은 윌슨 [11]의 안개상자 (Wilson cloud chamber)를 이용한 실험에서 잘 확립되었다. 윌슨의 안개상자는 수증기를 단열팽창에 의하여 과포화 된 상태로 만든 후, 이들이 핵생성을 통하여 응축되는 것을 관찰하는 장치이다.

이 때 기상에서의 핵생성은 균일 핵생성 (homogeneous) 과 불균일 핵생성(heterogeneous)으로 나눌 수 있는데, 균일 핵생성은 단지 과포화 된 증기로부터 핵이 형성되는 것이고, 불균일핵생성은 이온등 다른 물질을 매개로 하여 핵생성이 촉진되는 것이다. 따라서 윌슨의 안개상자 실험에서는 기상에서 순수한 균일 핵생성을 얻는 것은 거의 불가능하다는 것을 확인하였는데, 이는 안개상자 내부에 자연 방사능과 우주선에 의하여 계속적으로 이온이 주입됨

으로 인하여 비균일 핵 생성을 막을 수 없기 때문이다.

한편, 플라즈마 (plasma)를 이용한 화학 증착 공정에서도 연속적인 이온화가 기상에서 일어나면서 전기적인 경로(path)가 형성되어 높은 양의 전하가 계속 유지되는 상태가 형성된다. 즉 플라즈마 화학 증착에서는 매우 많은 양의 전하가 존재하고, 증착에 대한 과포화도가 기상에서 충분히 존재하기 때문에 전하에 의해서 유도되는 비균일 핵 생성이 쉽게 일어날 것으로 예측된다[12].

광 유도 핵 생성은 Katz 등[13]에 의해 발견되었는데, 이 현상은 특정 파장에 의해 광 여기된 원자나 분자가 핵 생성을 유발하는 것으로 이온 유도 핵 생성보다 훨씬 강력한 효과를 갖는다고 알려져 있다. 특히 광 여기된 원자나 분자가 풍부하게 존재하는 플라즈마나 화염(flame), 열 필라멘트 화학 기상 증착 공정(Hot Wire CVD) 등에서는 광 유도 핵 생성이 우세하게 일어날 것으로 판단된다. 광 유도 핵 생성에 의해 생성된 입자는 전하를 띄지 않지만 중성 입자는 이온을 만드는 분위기에서는 쉽게 대전될 수 있다. 왜냐하면 입자의 크기가 원자나 분자의 크기 보다 큰 수 나노미터(10^{-9} m) 크기가 되면, 이온화 에너지(Ionization Energy) 나 전자 친화도(Electron Affinity)는 응축상의 일함수(Work Function)에 근접하기 때문이다. 결과적으로 이온 유도 핵 생성과 광 유도 핵 생성에 의해 생성된 나노입자 (또는 클러스터)들은 모두 전하를 띄는 것으로 밝혀졌다[14].

기상에서 생성된 핵들의 성장거동을 크게 두 가지로 생각할 수 있는데, 하나는 과포화 된 물질이 계속 달라붙어 성장하는 경우이고, 또 하나는 생성된 핵들이 브라운 운동을 하면서 서로 간의 충돌에 의해 상호응집에 되어 성장하는 경우이다[15]. 먼저 전하를 띄지 않은 핵을 고려한다면, 생성된 핵이 성장에 관련된 주된 인자는 전체 석출량과 핵생성 밀도이다. 하나는 전체 석출량이고, 다른 하나는 핵생성 밀도이다. 석출량이 많고 핵생성 밀도가 작을수록 핵은 크게 성장한다. 월슨의 실험에서 안개가 생성될 경우는 이온농도가 높아 핵 생성 밀도가 높은 경우이고, 물방울이 생성될 경우는 이온농도가 낮아 핵생성 밀도가 낮은 경우이다. 그런데 핵 생성 밀도가 매우 높아 미세한 핵이 생성되고, 핵 생성 후의 과포화도가 적어서 원자나 분자 단위의 성장이 미비하더라도 생성된 핵들이 브라운 운동으로 움직이다가 서로 부딪히면 응집이 되어 성장한다. 특히 생성된 핵이 전하를 띄지 않은 경우는 응집에 의해 쉽게 성장한다. 그러나 핵이 대전되어 있으면 그들간의 반발력이 작용하여 입자의 응집은 억제된다. 이와 같은 사실을 바탕으로 전하 밀도와 하전된 나노입자들의 크기 관계를 이론적으로 계산했을 때, 입자의 전하밀도가 증가할수록 하전된 나노입자들의 크기가 작아진다는 결과가 보고되었다[16]. 이러한 결과에 따르면 기상에서 총 석출량이 적을수록, 그리고 전하밀도가 높을수록 쉽게 크기가 미세한 나노입자들을 얻을 수 있다. Fig. 1 은 APCVD 에서의 중성입자들이 전하를 띄게 되는 bipolar charging 기구에 대해 설명하고 있다. APCVD공정에서는 먼저 기상 핵 생성이 일어나고 이 중성 나노입자가 반응기 내의 표면에 접촉하여 하전을 띄게 된다. 하전 되는

원리는 두 물질의 일함수 차이 때문이다. 일함수는 물질에서 전자를 밖으로 빼내는 최소한의 일이다. 일함수가 물질마다 다르기 때문에 두 물질이 접촉하면 일함수가 작은 물질에서 일함수가 큰 물질로 전자가 이동한다. 이렇게 일함수가 큰 물질은 음으로 대전되고, 일함수가 작은 물질은 양으로 대전된다. Fig. 1 (a)에서 중성입자가 quartz tube 와 접촉을 해서 중성입자는 음으로 대전되고 quartz tube 는 양으로 대전된다. Fig. 1 (b)는 다시 중성입자가 양으로 대전된 quartz tube와 접촉을 해서 중성입자가 양으로 대전되는 메커니즘을 설명하고 있다.

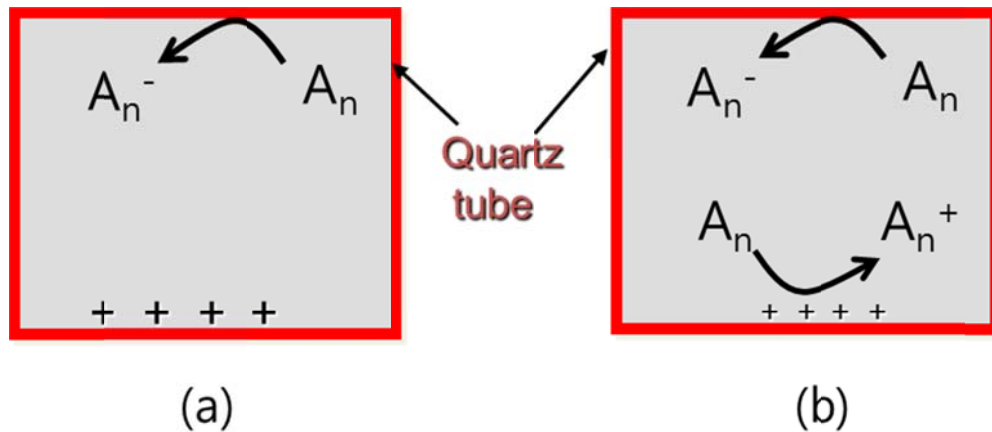


Fig. 1 Schematics of bipolar charging mechanism

결론적으로 HW-CVD나 플라즈마 박막공정에서는 이온이 먼저 생성되고 이들 이온에 의한 핵 생성 과정을 통해 하전이 되지만, APCVD 의 경우는 먼저 기상 핵 생성이 일어나고 이 중성 나노입자가 반응기 내의 표면에 접촉하여 하전을 띄게 된다.

2.1.3 표면이온화 (Surface ionization)

대부분의 박막공정, 특히 상압 화학 기상 증착 공정에서의 전하를 띤 나노입자의 생성은 표면 이온화(Surface ionization)에 의한 것이 지배적이다. 반응기 내부에 존재하는 원자, 분자 혹은 과포화에 의해 생성된 나노입자들이 quartz tube와 접촉하여 표면 이온화가 일어난다. 양의 표면 이온화와 음의 표면 이온화는 독립적으로 동시에 발생하는데 각각을 기술하는 Saha-Langmuir 방정식은 다음과 같다[17].

$$\frac{n^+}{n^0} = \frac{g^+}{g^0} \exp\left(-\frac{\phi - WF}{kT}\right) \quad (1)$$

$$\frac{n^-}{n^0} = \frac{g^-}{g^0} \exp\left(-\frac{WF - EA}{kT}\right) \quad (2)$$

(1)식과 (2)식은 각각 양과 음의 표면이온화를 기술하는 방정식인데 여기서 n^0 는 가열된 금속과 접촉하여 이온화되지 않고 증발된 중성의 원자 혹은 분자의 개수를 나타내며, n^- 및 n^+ 는 각각 음의 전하와 양의 전하를 띤 원자 혹은 분자의 개수를 나타낸다. g^- , g^+ 는 음의 전하, 그리고 양의 전하를 띤 원자 혹은 분자의 개수를 중성 g^0 의 개수에 대한 상대적 가중치를 나타낸다. 알칼리 금속을 제외한 대부분의 금속은 g^+/g^0 와 g^-/g^0 의 값이 1에 근접한다. ϕ 와 EA는 가열된 금속과 접촉하는 원자나 분자의 이온화 에너지와 전

자 친화도를 나타내며 WF 와 T 는 표면 이온화를 발생시키는 열 필라멘트의 일함수와 절대 온도를 나타낸다.

(1)식에서와 같이 양의 표면 이온화는 챔버 표면의 일함수가 크고 접촉하는 원자 혹은 분자의 이온화 에너지가 작을수록 유리하다. 만약 챔버 표면과 접촉하는 물질이 원자나 분자가 아닌 나노입자라면 이온화를 위한 활성화 에너지가 더욱 작아지게 된다. 앞에서 설명한 바와 같이 이는 입자의 크기가 증가할수록 이온화 에너지 값은 일함수에 가까워지기 때문이다. 한편 (2)식에 나타난 음의 이온화는 챔버 표면의 일함수가 작고, 접촉하는 물질의 전자 친화도가 클수록 유리하다.

상압 화학 기상 증착공정에서 음의 전하를 띤 나노입자와 양의 전하를 띤 나노입자가 동시에 발생하는 이유는 Fig. 1에서 설명한 바와 같이 bipolar charging 기구에 의해서 설명될 수 있다.

2.1.4 하전된 나노입자 이론을 통한 나노와이어의 생성원리

박막증착이 하전된 나노입자에 의해서 일어나기 때문에 박막공정에서 합성되는 나노구조체 생성 원리 또한 하전된 나노입자의 관점에서 접근할 수 있다. 예를 들어 나노와이어는 하전된 나노입자의 1차원 선택증착으로 해석될 수 있다. 일반적으로 나노와이어는 기판에 금속 촉매를 나노입자 크기로 분산시켜서 성장시킨다. 금속 촉매에서 나노와이어가 시작되는데 금속 촉매가 나노와이어의 끝에 머물면서 자라게 된다. 하전된 나노입자는 대체적으로 절연체보다 전도체에 증착이 잘 되는 경향이 있다. 따라서 기판에 금속 촉매가 존재하는 경우 우선적으로 금속 촉매에서 증착이 일어난다. 금속 촉매가 계속해서 나노와이어의 끝에 머물기 때문에 하전된 나노입자가 계속해서 끝에 증착이 되어서 1차원으로 자라게 된다. 또한 나노와이어의 옆면과 팁(tip)에 작용하는 전기적인 힘이 다르다. Fig. 2 는 하전된 나노입자가 나노와이어에 접근할 때 발생할 수 있는 전하 분포를 도식적으로 보여준다. 하전된 나노입자가 나노와이어의 옆면으로 접근하는 경우에는 수 나노미터까지 근접하지 않는 이상 척력이 작용되어 밀어내게 된다. 하지만 팁쪽으로 하전된 나노입자가 접근시 인력이 우세하게 되어 입자가 팁으로 달라붙게 되고 이런 현상이 반복되어 나노와이어가 1차원으로 자라나게 된다. 실제로 하전된 나노입자와 기판 간의 3차원 공간에서의 전기장 효과는 매우 복잡하고 물질의 전기전도도에 의한 효과까지 중첩되어 발생하기 때문에 수식 및 사고만으로 다양한 형태의 나노구조 생성 원리를 예측하기는 매우 어렵다. 하전된 나노입

자의 거동에 관한 체계적인 컴퓨터 시뮬레이션을 통해서만 복잡한 모양의 나노구조체 생성 원리를 접근할 수 있을 것으로 생각된다.

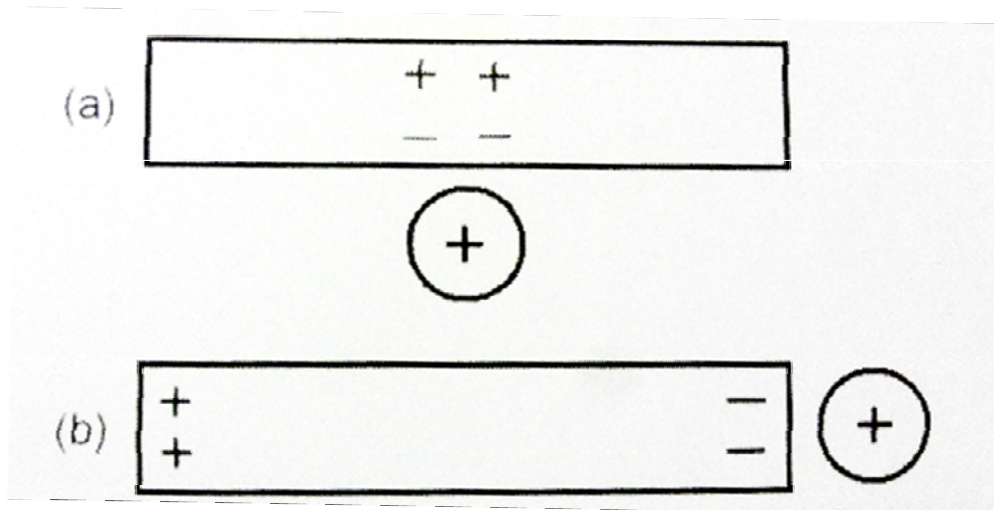


Fig. 2 하전된 나노입자에 의한 나노와이어 성장

2.1.5 하전된 실리콘 나노입자의 성장과 거동

앞에서 기술했던 기상에서 핵 생성 후 입자가 성장하는 방식에는 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 과포화도에 의해 원자가 핵 주위에 달라붙어 성장하는 경우이고 다른 하나는 생성된 핵들이 브라운 운동에 의한 상호응집으로 성장하는 경우이다. 만일 압력이 높아서 입자들의 평균자유행로 (mean free path)가 짧은 경우, 기상에서 생성된 핵이 응집 (coagulation)에 의해 쉽게 성장되어 입자가 나노미터 (nanometer)크기를 유지하기 어렵다. 그러나 핵이 모두 같은 전하로 대전되어 있으면 핵 사이의 반발력이 작용하여 응집이 억제되므로 크기가 작은 하전된 나노입자가 형성된다. 이러한 경우 입자의 크기는 기상에서의 석출량과 전하 밀도에 따라 달라지게 되는데, 전하밀도가 증가할수록 하전된 나노입자의 크기가 작아진다는 결과가 보고되었다[18]. 또한 APCVD의 경우는 음과 양으로 하전된 나노입자가 존재하므로 이들이 서로 인력에 의해서 성장하거나, 챔버내부가 상압분위기이기 때문에 저압 분위기보다 평균자유행로가 짧기 때문에 입자들끼리 충돌할 확률이 크고, 나노입자의 성장이 더 쉽게 일어난다.

2.1.6 하전된 나노입자 측정방법

하전된 나노입자의 관찰 방법은 크게 세 가지가 있다. 첫째는 나노입자가 하전되었다는 사실을 이용하여 증착위치에서 전기적 신호를 측정하여 확인하는 방법이고 둘째는 챔버 내부에 존재하는 하전된 나노입자를 carrier gas 를 이용해서 Differential Mobility Analyzer - Faraday Cup Electrometer (DMA-FCE) 시스템까지 이동시켜 하전된 나노입자의 크기 및 개수농도를 분석하는 방법이고 셋째는 실제 나노입자를 증착위치에서 TEM grid 를 이용해서 나노입자를 포획한 뒤 TEM을 이용해서 관찰하는 방법이다. 기상 포획법은 기상에서 존재하는 나노입자를 직접적으로 확인할 수 있지만 하전의 여부, 하전량을 알 수는 없다는 단점이 있다. 반면에 전기적 신호 측정 방법, DMA-FCE 방법은 기상에서 존재하는 하전된 나노입자의 크기 및 개수 분포를 알 수 있다. 따라서 TEM grid 를 이용한 분석과 DMA-FCE 방법, 전기적 신호측정 방법을 통하여 하전된 나노입자에 관한 다양한 특성을 파악 할 수 있다.

2.1.7 하전된 나노입자 측정을 위한 DMA-FCE 시스템

Differential Mobility Analyzer (DMA)는 기상에서 존재하는 하전된 나노입자를 크기에 따라서 분류하는 장비로서 에어로졸(aerosol) 분야에서는 널리 이용되고 있는 장비이다. 이 장비의 원리는 전기장에 따른 하전된 입자의 전기 이동도 차이를 이용하므로 크기에 따라서 입자들을 분류할 수 있는 장비이다. 크기에 따라서 분류된 입자들의 전류값을 Faraday Cup Electrometer (FCE)장비를 이용해서 측정한다. 측정한 전류값을 식(3)에 넣어서 개수농도로 변환한다.

$$N = \frac{I}{q_e \times e} \quad (3)$$

N = particle number concentration [#/cc]

I = electrometer current [A]

q_e = aerosol flow rate [cc/s]

e = 1.6×10^{-19} [C]

일반적으로는 DMA 장비는 입자가 전하를 띄고 있어야만 측정할 수 있기 때문에 에어로졸(Aerosol) 분야에서 이용될 때에는 입자를 인위적으로 전하를 띄게 만들어주지만 본 시스템에서는 챔버안에서 입자들이 자연적으로 전하를 띄기 때문에 인위적으로 전하를 만들어주는 장비는 사용하지 않았다. DMA 는 두 종류가 사용되었는데, Nano-DMA(TSI model 3085, US)는 1 ~ 100nm까지, Long-

DMA(TSI model 3081, US)는 50~200nm까지 사용되도록 최적화되었다.

2.2 나노와이어의 성장법

2.2.1 VLS(Vapor-Liquid-Solid)를 이용한 나노와이어의 성장

나노와이어의 성장 기법은 현재 대부분 VLS(Vapor-Liquid-Solid) 메커니즘을 이용하고 있는데 이 방법이 기판 위에 나노와이어를 수직 성장시키기 가장 용이한 방법으로 알려져 있기 때문이다. VLS 메커니즘은 주로 금속촉매를 이용한 방법인데 가스 형태의 반응 물질들이 기판 위에 액체 상태로 존재하는 촉매를 포화시킨다. 액체-고체 경계면에서 대칭성이 깨지면서 단결정 나노와이어의 시드가 핵생성(nucleate)을 일으키고, 기판으로부터 epitaxial 방법으로 성장하게 된다. 이러한 나노와이어의 성장은 물질의 촉매에 의한 용해율이 액체/고체 경계면에서 고체 물질이 우세하게 만들 때까지 지속된다. 이러한 bottom-up 방법에 의해 촉매로 capping 된 1차원 나노와이어가 성장하게 되고 이 때 방울로 이루어진 금속 촉매의 크기에 따라 나노와이어의 지름이 결정되기 때문에 나노와이어의 크기를 예측할 수 있다는 점이 가장 큰 장점이다. 또한 상평형도표를 이용해서 촉매와 반응물이 합금용액을 이루는 온도와 용해도를 먼저 파악하여 공정조건을 결정할 수 있다는 점에서 큰 강점을 가지고 있다. 금(Au)과 실리콘 (Si)의 이원계 상평형도에서 공용온도는 363℃ 로 비교적 낮은 온도에서도 나노와이어가 성장할 수 있음을 알 수 있다.

2.2.2 레이저를 이용한 나노와이어의 성장

레이저 펄스를 이용해서 나노와이어를 얻는 방법을 LCG(Laser assisted catalytic growth) 라고 한다. 이 방법은 반도체 나노와이어를 얻는데 가장 유용한 것으로 평가되고 있다. IV족 단원자 나노와이어 뿐 아니라 IV족 원소의 합금 및 III-V족, II-VI족 의 화합물 나노와이어를 합성하는데 주로 이용되고 있다.

나노와이어 물질의 원료와 촉매를 수정 튜브안에 놓고 레이저 펄스를 원료에 조사해 주면 원료 물질과 촉매가 순간적으로 온도가 높아져 증발하여 기체 상태가 되고 아르곤이나 질소 같은 캐리어 기체 흐름에 따라 전기로를 통과하게 되면서 나노와이어를 형성하게 된다. 만들어진 나노와이어는 냉각부에 도착하게 되어 수집된다. 앞서 살펴본 VLS 메커니즘에서와 같이 상평형도표를 이용하면 나노와이어를 얻을 때 적절한 노의 온도를 알 수 있다. 또 캐리어 가스의 압력을 조절하면 증발된 기체가 응축되는 속도와 클러스터 크기를 조절할 수 있다고 알려져 있다.

2.2.3 자기촉매(self-catalytic) VLS 방법

VLS 방법의 일종으로 두 성분 이상으로 구성된 헤테로 나노와이어를 만들 수 있다. 두 성분 중 한 성분을 촉매의 역할을 담당하게 하여 나노와이어를 성장시킬 수 있다. Stach 등은 GaN 박막을

10^{-7} torr 에서 가열하여 GaN 나노와이어가 자기촉매에 의해서 성장하는 과정을 TEM 을 통해서 실시간으로 관찰하였다[19]. GaN 박막이 분해되면 액체 갈륨 나노입자가 된다. 또한 승화된 GaN 는 갈륨의 액체방울에 다시 용해되어 GaN 나노와이어가 성장하기 시작한다. 이 방법은 VLS 에서 사용되는 금속촉매와 같이 나노와이어 성분이외의 물질을 사용할 필요가 없는 것이 장점이다. 하지만 와이어의 길이와 직경을 조절하는 문제와 합성의 재현성 등은 좀더 확실한 검증이 요구 되고 있다.

2.2.4 VS(Vapor-Solid) 성장기구

금속 촉매가 존재하지 않아도 증기상의 전구물질로부터 일차원의 나노구조가 만들어질 수 있다는 연구결과들이 보고 되었다. 현재까지 vapor-solid 성장에 어떤 반응기구가 작용하는지는 확실하게 설명되고 있지는 않지만, 관심을 끌만한 형태를 갖는 물질들이 만들어지고 있다. Wang 그룹은 ZnO, SnO₂, In₂O₃ 의 나노리본과 나노벨트를 만들었는데, 이 리본들은 순수하게 위의 금속산화물 분말을 고온에서 증발시켜 주어 만들었다[20]. 이 리본들은 너비가 30~300nm 정도이고 길이는 수 나노미터 정도의 대단히 균일한 구조를 갖고 있다. VS 성장법을 이용하면 좀 더 복잡한 ZnO tetrapod 같은 형태도 만들 수 있는 것으로 알려져 있다.

2.2.5 용액을 이용한 성장법

고온에서 나노와이어를 합성하는 방법은 합성하는 과정과 이를 제어하는 데 비용이 많이 들고 금속 나노와이어는 만들 수 없다는 단점이 있다. 최근에 개발된 용액상에서 합성하는 방법은 선택적 캐핑(capping) 방법을 이용해서 그램 단위의 높은 수율로 일차원 나노와이어를 만들 수 있다. 이 방법에서 캐핑제가 결정의 어느 특정면에 선택적으로 흡착되어 그 면으로는 결정성장이 억제되도록 하는 역할을 한다. Xia 등은 PVP(Poly Vinyl Pyrrolidone)를 캐핑제로 사용하여 Ag 나노와이어를 합성하는데 성공하였는데, PVP는 결정의 {100} 면만 선택적으로 결합하여 {111} 면으로만 Ag 나노와이어가 성장하도록 만들었다. 이러한 개념을 사용하면 VLS 방법으로는 만들 수 없는 금속 나노와이어를 만들 수 있고, 이 방법을 응용하면 반도체 나노와이어도 만들 수 있다.

3. 실험방법

3.1 APCVD의 저온지역에서의 하전된 나노입자 측정

본 연구에서는 실리콘 나노와이어를 성장시키는 방법으로 APCVD(Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition)법을 이용하였고 실리콘 나노와이어를 성장시키기 위해 90%의 He 기체와 혼합된 10%의 SiH_4 기체를 이용하였다. 하전된 나노입자를 바탕으로 모든 연구가 진행되었기 때문에 먼저 상압 CVD 장치의 저온지역 (500°C) 에서 기상에 존재하는 하전된 나노입자들을 직접 측정하였다. Fig. 3 는 SiH_4 기체를 이용한 실리콘 나노와이어 합성 장치의 실제 사진이다. 장치는 단순하다. APCVD 장비에 DMA (Differential Mobility Analyzer)와 FCE (Faraday Cup Electrometer)를 결합한 형태이다. Fig. 4 는 챔버 내부에서 자연 발생한 하전된 나노입자가 carrier gas와 함께 DMA 장비에 들어왔을 때 DMA의 작동원리에 대한 모식도이다. DMA내부는 두 개의 원통으로 구성 되어있고 통 사이 빈 공간은 sheath flow 조절장치에 의해서 내부 flow가 일정하게 유지되고, 원통의 양쪽 끝에서는 챔버에서 발생한 입자가 carrier gas와 함께 DMA안으로 들어오게 된다. 이 Aerosol flow는 sheath flow 와 균일 혼합되어 laminar flow를 형성해 일정속도로 이동하게 된다. 이때 내부 원통에 양 또는 음의 전압을 걸어주게 되면 음 또는 양으로 하전된 입자는 각각의 전기이동도 차이에 따라서 내부 원통으로 이동하게 된다. 내부 원통에 인가하는 전압에 따라 그에 상응하는 크기의 하전된 나

노입자가 내부 원통의 밑 부분 slit으로 들어와 faraday cup으로 이동하게 되고 faraday cup에 측정된 전류값이 다시 10^{-16} ampere 까지 측정 가능한 electrometer를 통해서 표시된다. Fig. 5 는 FCE시스템을 나타낸 모식도이다.

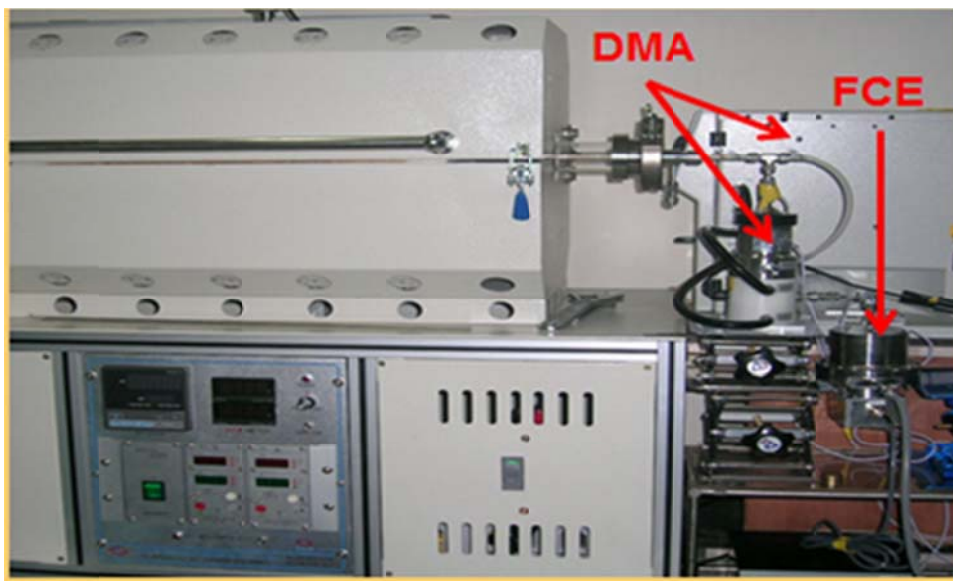


Fig. 3 Photograph of APCVD + DMA-FCE equipment

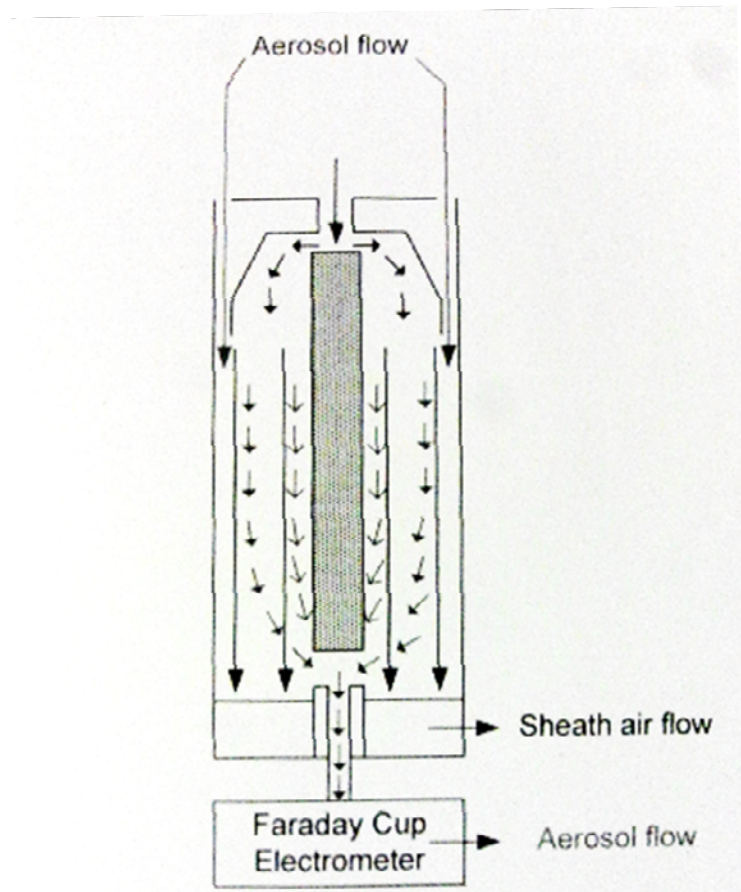


Fig. 4 Principle of differential mobility analyzer (DMA)

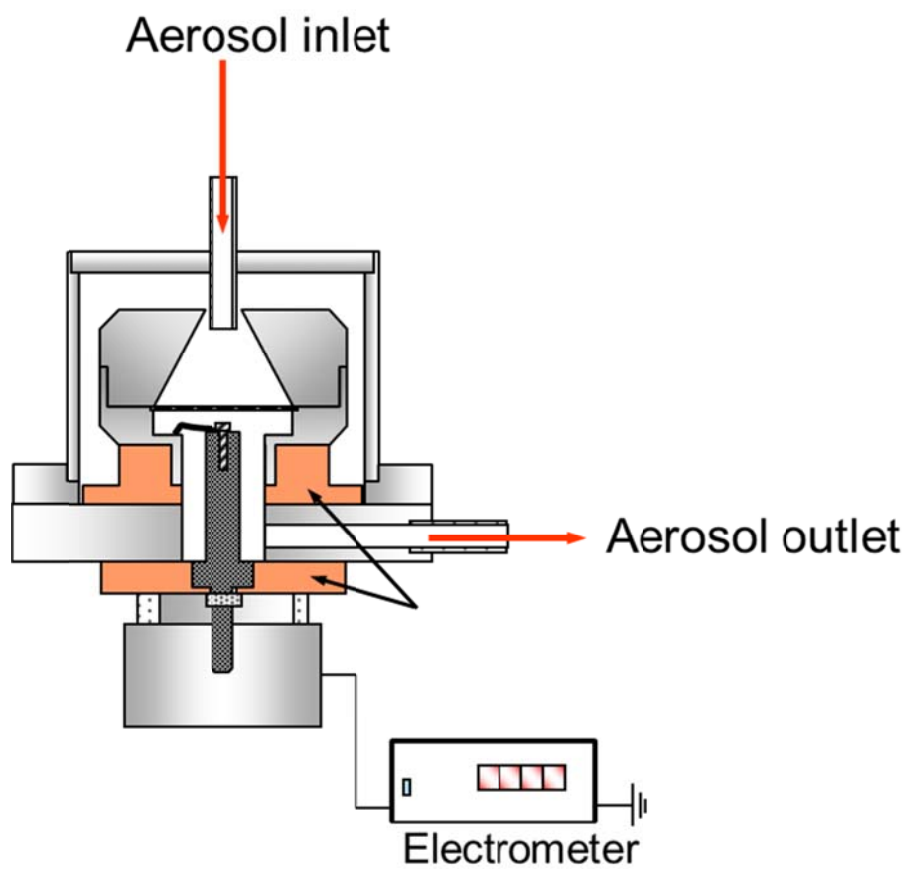


Fig. 5 Schematic of faraday cup electrometer (FCE)

3.2 교류전압을 통한 실리콘 나노 입자 증착 실험

APCVD 시스템에서는 용점이 낮은 유리 기판 위에 실리콘 나노 와이어를 기르기가 굉장히 힘들다. 저온공정이 요구되고 이미지포스(image force)가 매우 작기 때문에 정전기적인 힘이 매우 약하여 기상에 하전된 나노입자가 존재한다고 해도 유리 기판에 실리콘 나노와이어를 성장시키기가 힘들다. 따라서 생각했던 부분은 먼저 나노와이어를 성장시키기 위해 실리콘 나노입자들을 유리 위에 증착시키는 것이다. 즉 기상에 존재하는 하전된 실리콘 나노입자들을 먼저 유리 기판 위에 증착시킨 뒤 이를 토대로 삼아 실리콘 나노 와이어의 성장이 쉽게 이루어 질 것이라 생각하였다. 따라서 기상에 존재하는 실리콘 나노입자들이 하전을 띄고 있기 때문에 교류 전압을 걸어준다면 APCVD 장치의 저온지역에서 이미지 포스가 약한 유리 기판 위에 좀더 유리하게 실리콘 나노입자들을 끌어당길 수 있을 것이라 생각했다. 사용한 holder 는 SUS물질로 이루어져 있고 두 개의 홀더를 위, 아래로 1cm 간격으로 사용하였으며 유리기판은 아래에 두고 증착하였다. 위의 기판은 그라운드 상태로 두고 아래 기판에 교류전압을 가하여 전기적인 필드가 형성되게 하였다.

실험장치의 모식도는 Fig 6. 와 같다. 헬륨 90%와 혼합된 10%의 SiH_4 기체를 2.5sccm (standard cubic centimeter per minute), H_2 기체를 50sccm을 사용하였고 carrier 기체로 N_2 를 1000sccm 사용하였다. 교류전압의 frequency 를 1Hz로 고정한 뒤 교류전압의

세기를 $\pm 0V$, $\pm 50V$, $\pm 100V$, $\pm 200V$ 로 증가시키면서 10분간 증착하였다. 고온지역인 $900^{\circ}C$ 를 거쳐 열분해된 하전된 실리콘 나노입자들이 저온지역인 $500^{\circ}C$ 지역에서 교류전압의 영향을 받아 유리 기판 위에 증착되도록 실험하였다. $900^{\circ}C$ 까지의 승온시간은 50분으로 APCVD 장치에 맞게 설정하였으며 승온하는 동안 수소와 carrier 기체는 동일한 유량으로 흘려주었다. 결과적으로 저온에서 유리 기판 위에 증착된 각각의 실리콘 입자들은 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy)장비를 이용하여 분석하였다.

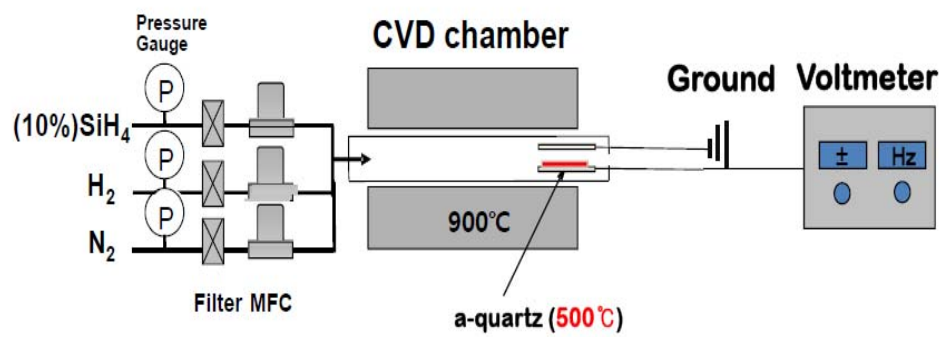


Fig. 6 Schematic of APCVD

3.3 TEM grid를 통한 실리콘 나노입자 포획 실험

기상에서 핵 생성된 실리콘 나노입자들을 실제로 관찰해 보기 위하여 실리콘 나노 입자들을 교류 전압을 이용하여 유리 기판 위에 증착시킨 장비에서 같은 조건으로 실험을 진행하였다. 유리 기판 위에 증착시킨 뒤 교류 전압을 걸어 준 이전의 실험에서는 SUS 받침대를 사용하여 그 위에 유리기판을 두고 교류전압을 걸어 기상의 하전된 실리콘 나노입자들을 인위적으로 끌어당겼다. 하지만 TEM grid 자체가 워낙 작고 SUS 받침대가 더 크기 때문에 정전기적인 힘에 영향을 줄 것이라 생각되어 기존의 SUS 받침대를 이용하지 않고 SUS 봉을 사용하여 TEM grid 를 두고 입자들을 저온지역인 500℃ 에서 포획하였다. 또한 교류 전압의 영향을 직접적으로 관찰하기 위해 바이어스를 걸지 않은 상태와 $\pm 200V$ 를 인가하여 각각 기상에 존재하는 실리콘 나노 입자들을 10분간 포획하였다. 사용한 Carbon TEM grid는 Ultra thin Carbon film on a holey/lacey film 을 이용하였다.

3.4 실리콘 나노입자들을 통한 실리콘 나노와이어의 성장

앞서 언급하였듯이, APCVD에서는 저온에서는 유리기판 위에 실리콘 나노와이어의 생성이 어렵다. 하지만 기상에 하전된 나노입자가 존재하고 이들이 증착유닛이 된다는 사실을 이용하여 실리콘 나노와이어의 성장에 유리하도록 실리콘 나노입자들을 교류전압을 통해 증착시켰다. 유리 기판 위에 실리콘 나노입자들이 존재함으로써 실리콘 나노입자가 유리 위에 증착되기 보다는 선택적 증착에 의해 실리콘 위에 증착될 것이고 이들은 기상의 나노 입자들과 정전기적인 힘으로 인해 나노와이어가 성장되게 하였다. 다시 언급하자면 기상에 하전을 띤 입자는 나노와이어의 넓은 옆면으로 다가올 시 수 nm 내로 접근하지 않는 이상 척력이 유리하게 작용된다. 나노와이어의 너비가 매우 가늘기 때문에 양과 음의 전하가 매우 근접하게 존재하기 때문이다. 이와는 반대로 하전을 띤 입자가 나노와이어의 끝부분으로 다가올 시 기상의 입자의 반대극성을 가진 전하가 끝쪽으로 모이게 되는데 길이가 긴 나노와이어의 특성상 반대 극성이 나노와이어 내에서 더 유리하게 작용되어 인력이 발생하게 되고 이런 현상이 지속되어 나노와이어가 성장된다. 실험의 모든 조건은 앞에 실험들과 동일하다. 차이를 둔 점은 먼저 실리콘 나노입자들을 500℃에서 유리 기판 위에 교류전압을 이용하여 10분간 증착을 한 뒤 교류전압을 제거하고 모든 flow 양을 유지한 뒤 6시간 동안 증착하고 그 양상을 FESEM 과 TEM 을 통해 분석하였다.

4. 실험결과 및 분석

4.1 APCVD 저온지역에서 하전된 나노 입자 측정 실험

이 실험은 나노와이어의 성장에 있어 기본 바탕이 되는 하전된 나노입자를 직접적으로 실험을 통해 보여주는 어떻게 보면 기본 전제를 다시 증명하는 실험이다. APCVD 시스템에서는 인위적으로 기상에 존재하는 입자들에 가속전압이나 다른 외부 효과를 주지 않아도 챔버 내 석영관과의 상호작용에 의해 기상에 양과 음의 전하를 띤 나노입자들이 존재하게 된다. 주로 실험한 APCVD 저온지역 즉 500℃지역에서 DMA-FCE 시스템을 이용하여 기상에 존재하는 양과 음의 전하를 띤 실리콘 나노입자들의 개수농도와 그 크기를 측정하였다. 사용한 가스로는 Si 를 분해시킬 SiH_4 가스 2.5sccm, H_2 가스 50sccm, 그리고 carrier gas로 N_2 1000sccm 을 사용하였다. 900℃지역을 거쳐 열분해 된 실리콘 나노입자들은 500℃지역에서 DMA-FCE 시스템으로 연결되는 형태이다. Fig. 7 은 DMA의 측정 결과이다. 결과를 보면 양으로 하전된 입자와 음으로 하전된 입자가 동시에 존재하는데 대략적으로 1:1의 비율을 나타낸다. 평균 입자 크기는 50nm 이지만 이는 기상에서 서로 뭉쳐 측정되는 입자들도 존재하기 때문에 평균 입자 크기는 이보다는 조금 더 작을 것이라 생각된다. 결과적으로 APCVD의 저온지역에서도 나노와이어의 성장에 있어 증착 유닛으로 사용 될 하전된 실리콘 나노입자가 양과 음의 하전을 서로 1:1의 비율로 띄면서 존재한다는 것을 알 수 있었다.

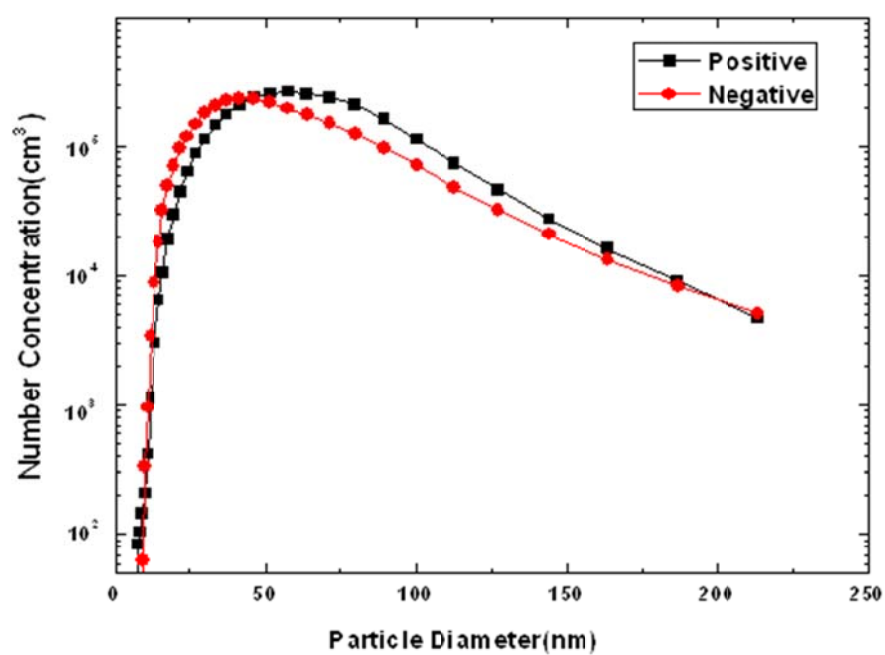


Fig. 7 DMA Result

4.2 교류 전압을 이용한 실리콘 나노입자 증착

앞선 실험에 따라 APCVD 장치의 500℃ 부분에서도 기상에 하전을 댈 나노입자가 존재한다는 것을 알 수 있었다. 하지만 많은 APCVD 장치를 이용한 실험에서 저온 즉 500℃ 영역에서 유리 기판 위에 실리콘 나노와이어를 성장시키는 것이 힘들다고 알려져 있다. 따라서 실리콘 나노와이어의 성장을 조금 더 쉽게 유도하기 위해 시도했던 실험이 바로 실리콘 나노 입자들의 하전성을 이용하여 교류 전압을 걸어 유리 기판 위에 실리콘 나노 입자들을 미리 증착시키는 것이다. 기존의 실험과 조건은 동일하게 사용한 가스로는 Si 를 분해시킬 SiH_4 가스 2.5sccm, H_2 가스 50sccm, 그리고 carrier gas로 N_2 1000sccm 을 사용하였다. 500℃ 위치에 유리 기판을 올려 두고 교류 전압을 각각 0V, $\pm 50\text{V}$, $\pm 100\text{V}$, $\pm 200\text{V}$ 로 증가시키면서 10분간 증착하였다. 그 결과를 FE-SEM을 통해 관찰하였다. Fig. 8은 고배율로 관찰한 FE-SEM 사진들이다. Fig. 9는 저배율로 관찰한 FE-SEM 사진들이다. 보시다시피 점점 교류전압의 세기가 증가할수록 유리 기판 위에 증착된 실리콘 나노 입자들이 증가한다는 것을 알 수 있었다. 또한 증착된 실리콘 나노 입자들의 분포도 교류전압의 세기가 증가할수록 넓고 고르게 퍼져 있는 것을 확인할 수 있었다. 표 1 은 단위면적당 실리콘 나노 입자들의 개수다. 교류 전압을 사용한 이유는 한가지의 전압을 이용하여 증착을 시도하게 될 시 이와 반대되는 입자들만 끌려와 증착이 되는데 서로 양과 음의 전하가 만나게 되어 외부에서 전압을 걸어주는 의미가 사라질 것이라 생각되어 교류 전압을 이용하게

되었다. 또한 강한 직류 전압을 가할 시 홀더 사이의 간격이 크지 않아 위의 홀더와 아래 기관의 홀더 사이에 실리콘이 길게 연결되어 바이어스의 효과가 사라지게 된다. 즉 두 가지를 설명할 수 있는데 첫번째로는 기상에 하전된 나노 입자가 존재한다는 것을 제차 확인하였고 두번째로는 이 기상에 존재하는 하전된 나노 입자들을 이미지포스가 약한 유리 위에 교류전압을 통해 인위로 끌어올 수 있다는 것이다. 또한 교류 전압의 세기가 강해질수록 많은 수의 하전을 띤 입자들을 끌어올 수 있다는 것도 알 수 있다.

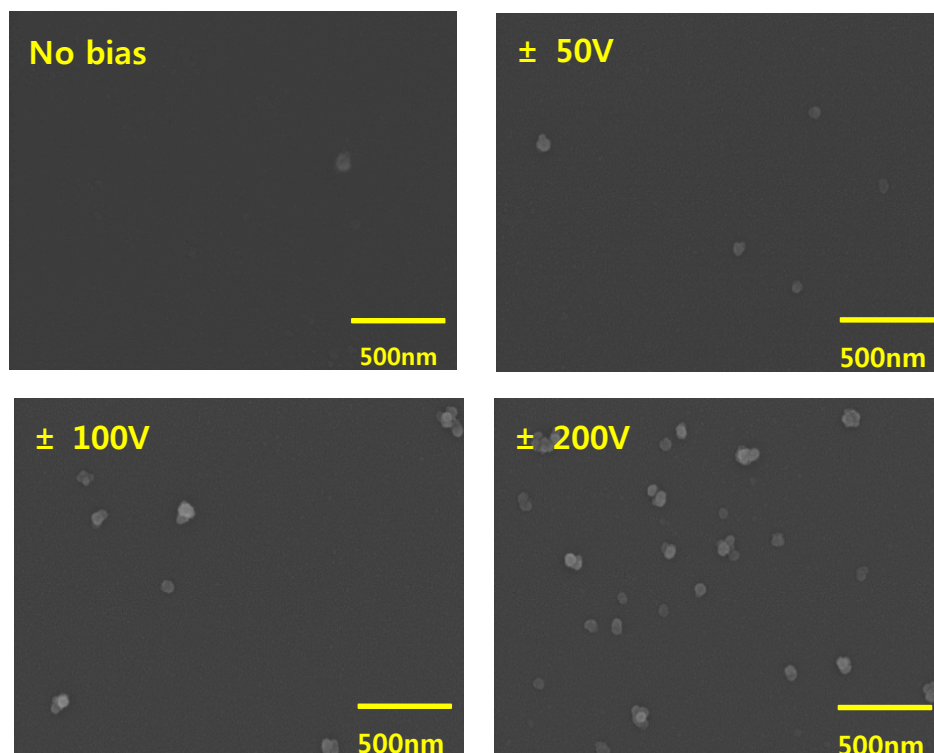


Fig. 8 High magnification of FE-SEM

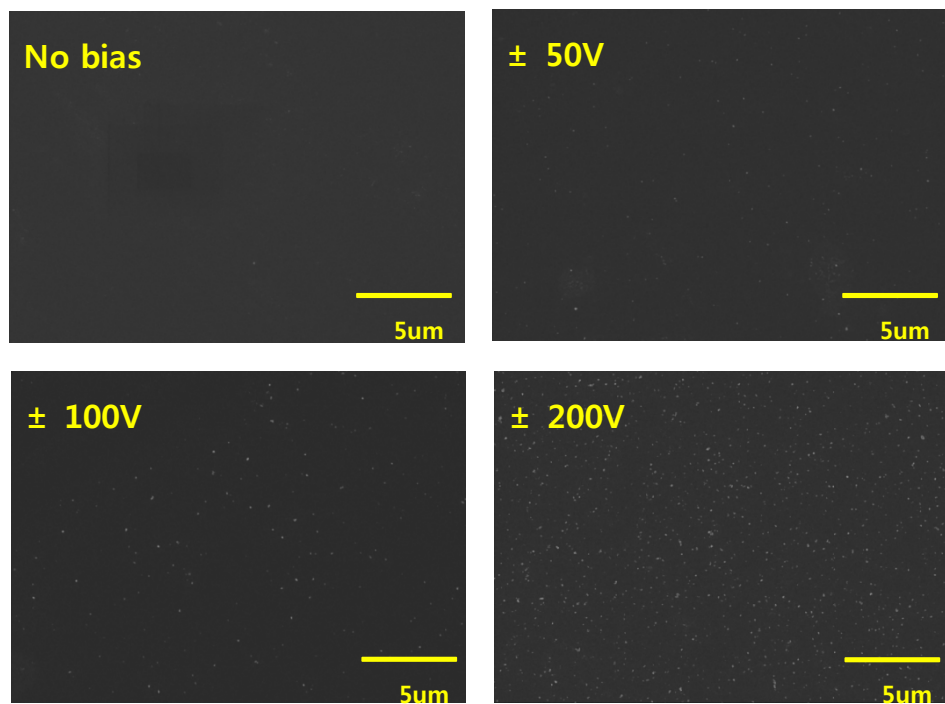


Fig. 9 low magnification of FE-SEM

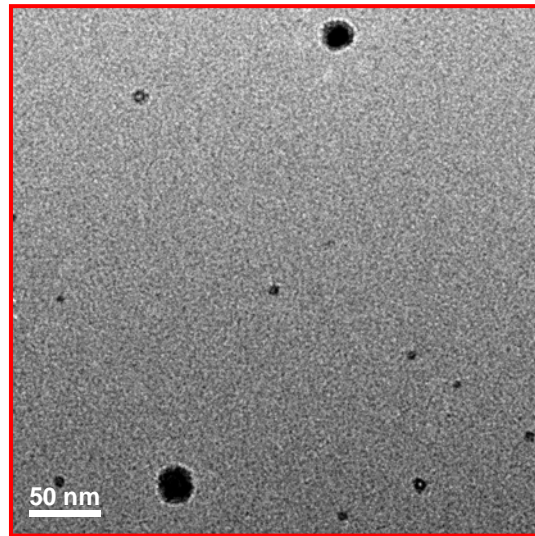
⌘ 1 number concentration per unit area

	$\text{\#}/\mu\text{m}^2$
$\pm 0\text{V}$	0.1
$\pm 50\text{V}$	0.8
$\pm 100\text{V}$	2.1
$\pm 200\text{V}$	11.

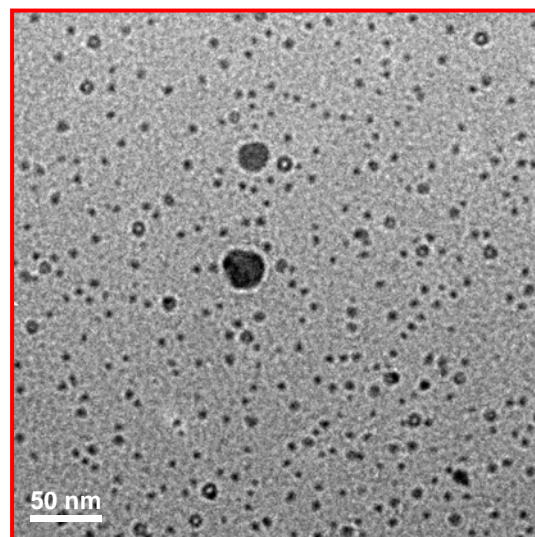
4.3 TEM grid 를 통한 하전된 실리콘 나노 입자 포획

앞서 언급한 것과 같이 APCVD 저온에서 기상에서 실리콘 나노입자가 1:1 로 존재하고 이들이 하전을 띄고 있기 때문에 교류전압에 영향을 받는다. 또한 교류전압이 강해질수록 더 많고 고르게 기상의 실리콘 나노 입자들이 끌려와 저온지역의 유리 기판 위에 증착되게 된다. 이들을 FE-SEM으로 확인 하였지만 이들을 직접 기상에 존재하는 상태자체로 확인해 보기 위해 TEM grid로 포획을 시도하였다. 사용한 TEM grid 는 Ultra thin Carbon film on a holey/lacey film 을 이용하였다. 이전 실험에서 유리 기판을 올려둔 holder는 전압을 걸어줄 수 있게 SUS holder를 이용하였다. 따라서 먼저 SUS holder 위에 TEM grid 를 직접 올려두고 실험을 하였으나 SUS holder 의 크기가 TEM grid 의 크기보다 훨씬 크기 때문에 전압을 가하여 주었을 시 TEM grid위에 하전을 띄는 실리콘 나노입자들이 포획되는 것이 아니라 SUS holder 가 대부분의 하전된 나노입자들을 끌어당기게 되어 제대로 된 포획 결과를 얻지 못하였다. 따라서 holder 를 봉의 형태로 만들어 봉 위에 TEM grid 를 두고 실험을 진행하여 포획에 성공하였다. 그 TEM 사진이 Fig.10 에 나와있다. 보시다시피 교류전압의 세기가 큰 $\pm 200V$ 를 인가한 TEM grid에서의 포획량이 바이어스를 걸지 않은 TEM grid에서의 포획량보다 상당히 많고 고르게 분포 되어있는 것을 확인할 수 있었다. 중간중간에 크게 보이는 입자들은 기상에서 서로 엉겨붙은 형태라고 생각이 된다. 또한 이들의 결정성을 확인 한 결과 Fig. 11과 같이 기상에서 존재하는 실리콘 입자들이 결정성을 띄

고 있는 것으로 드러났다. Fig. 11은 모든 실험이 진행되었던 동일한 위치에 유리 평판을 두고 그 위에 TEM grid를 두고 포획한 모습이다.

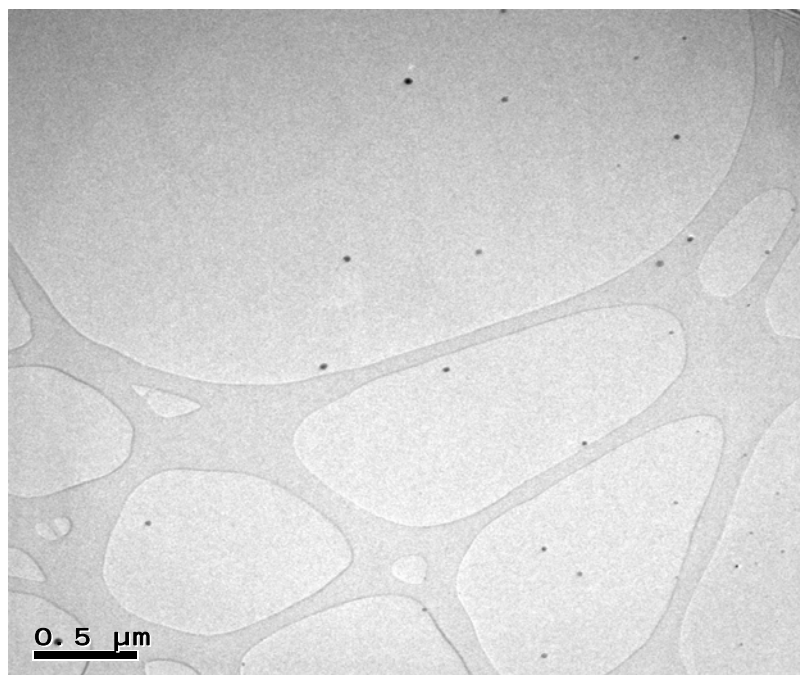


(a)

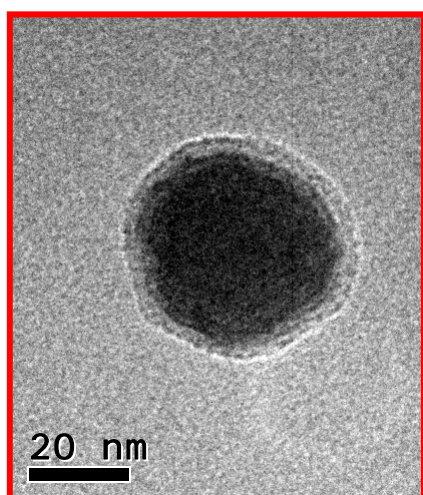


(b)

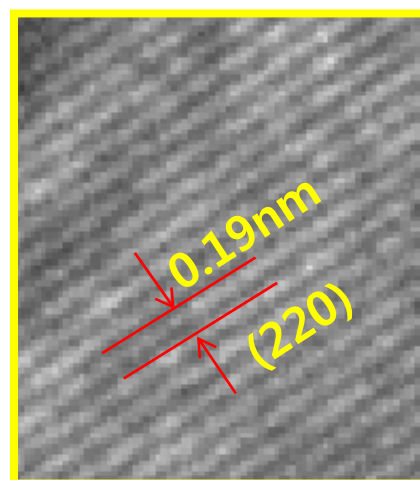
Fig. 10 TEM images of (a) 0V and (b) $\pm 200V$



(a)



(b)



(c)

Fig. 11 TEM images

(a) charged nanoparticles (b) one of charged nanoparticles

(c) crystallinity of (b)

4.4 실리콘 나노입자를 통한 실리콘 나노와이어의 성장

이전의 실험에서 교류전압을 통해 APCVD 저온지역에서 유리기판 위에 실리콘 나노 입자들을 고르게 분포시켰다. 교류전압의 세기가 강해질수록 많은 수와 고른 실리콘 나노 입자들이 유리 기판 위에 증착이 되었는데 이번 실험은 이들을 토대로 실리콘 나노와이어를 성장시키는 것이었다. 기상에 존재하는 실리콘 나노 입자들이 미리 유리 기판 위에 증착되어 있는 결정질 실리콘 나노 입자들과 이미지 포스에 의해 끌려와 달라붙게 되고 이런 현상이 지속적으로 이루어지게 되어 정전기적인 힘이 더해져 실리콘 나노와이어로 성장할 것이라는 아이디어였다. 부도체인 유리기판 보다는 실리콘이 이미지포스가 더 강하기 때문에 하전을 띤 실리콘 입자가 정전기적인 힘을 더 많이 받아 실리콘 입자 위로 떨어지게 될 것이라는 생각으로 실험을 진행하였다. 모든 실험조건은 바로 전 실험인 실리콘 입자들을 증착하는 조건과 동일하다. 다른 점이 있다면 APCVD 시스템 500℃ 위치에서 교류전압의 세기를 증가시키면서 10분간 증착을 하여 유리 기판 위에 실리콘 나노 입자들을 증착시킨 뒤 교류전압을 제거하고 6시간동안 모든 flow 를 유지하여 나노와이어가 APCVD 저온에서 생성될 수 있는 분위기를 만들어 주었다. Fig. 12는 6시간동안 성장시킨 나노와이어의 고배율의 FE-SEM 사진들이다. 초기 10분간 가해주었던 교류전압의 세기가 클수록 더 많은 실리콘 나노와이어가 성장했는데 이는 초기 10분간 많은 수의 증착된 나노 입자들을 통해 실리콘 나노와이어가 성장된 것으로 보인다. Fig. 13은 저배율의 FE-SEM 사진들이다. 역시

초기 10분간 가장 높은 200V를 걸어준 유리기관에서 많은 양의 나노와이어가 넓게 분포하는 것을 쉽게 확인할 수 있었다. 역시 직접적으로 실리콘 나노와이어를 포획하기 위해 TEM grid 를 통해 직접 캡처하였다. 이전 SUS 봉을 이용하여 포획했을 때와는 달리 장시간 저온이라도 열에 노출되다 보니 TEM grid가 훼손되는 경향이 발생하였지만 TEM으로 분석하였다. Fig. 14가 분석한 TEM 사진인데 결정성과 같은 세밀한 분석을 하려 하였으나 워낙 훼손된 부분도 많고 실리콘 나노와이어 자체가 조금 불안정하여 계속적으로 움직여 사진만 얻을 수 있었다. 이를 토대로 알 수 있는 부분은 먼저 초기 유리위에 증착된 실리콘 입자들이 정전기적인 힘을 통해 나노 와이어가 자라날 수 있다는 점은 기상에 존재하는 실리콘 나노 입자들이 하전성을 띄고 있다는 것을 또 한번 증명하게 되는 것이고, 이미지 포스 차이. 즉 미리 증착된 실리콘 입자들이 유리 보다는 이미지 포스가 강해 기상의 다른 실리콘 입자들을 끌어당기는 데 유리하였고 이들 사이에서 정전기 적인 힘이 발생되어 한방향으로 나노 와이어가 자라게 되었다. 즉 APCVD 저온지역에서도 증착이 되지 않는 이미지 포스가 약한 유리 위에 실리콘 나노와이어를 만들 수 있었다.

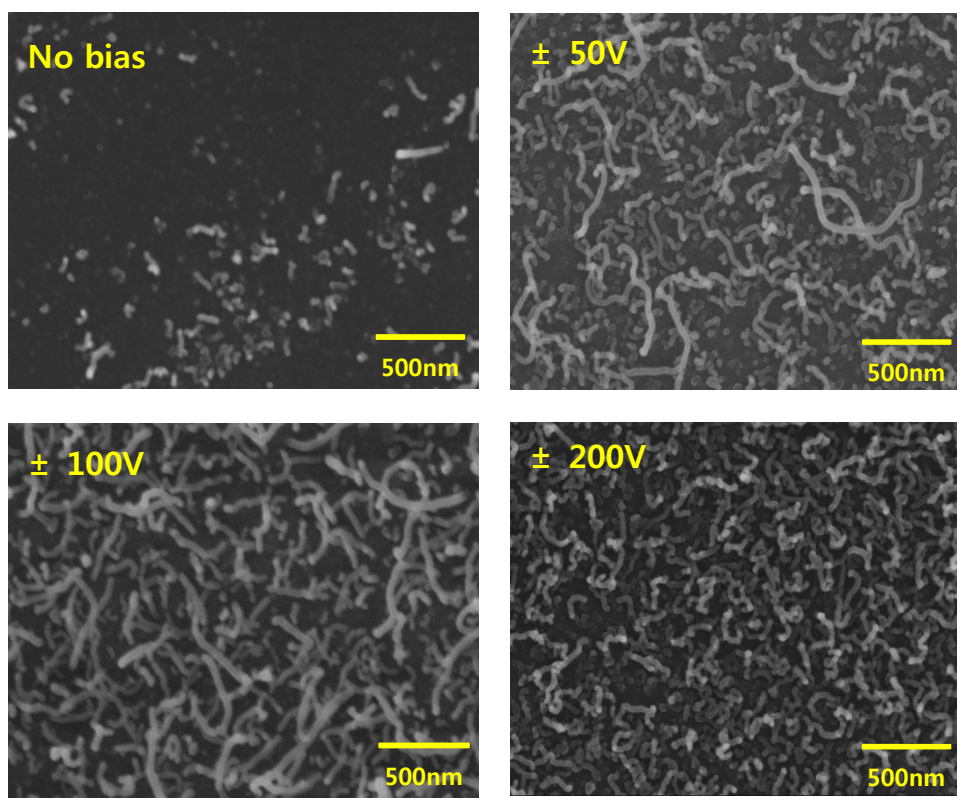


Fig. 12 High magnification of FE-SEM(bias 10m + no bias 6h)

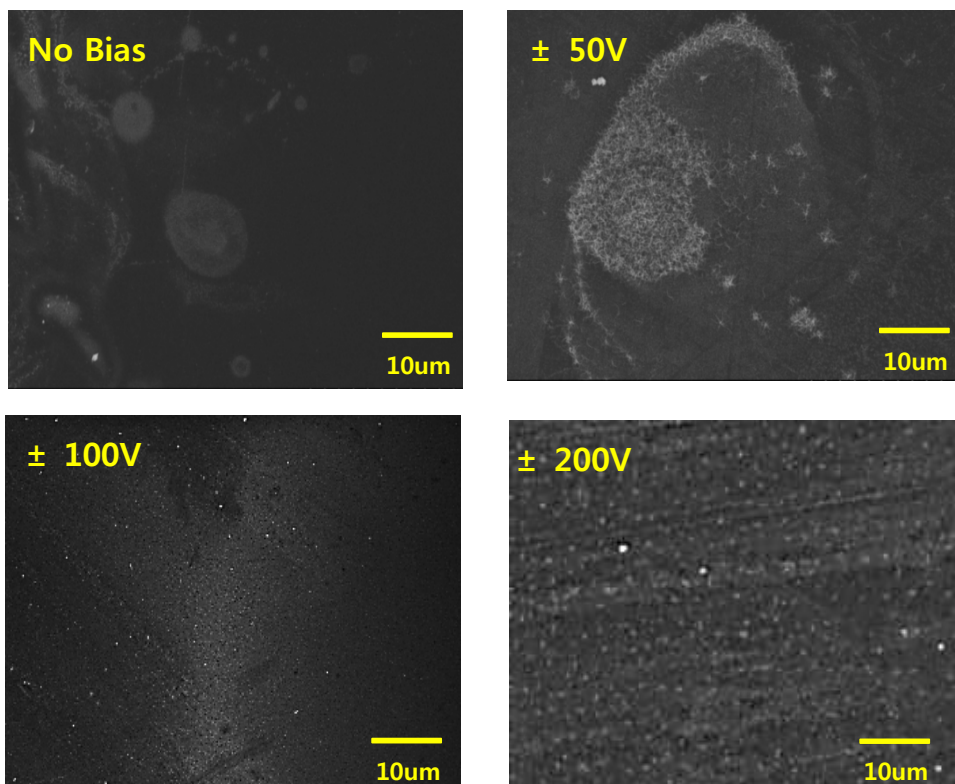


Fig. 13 Low magnification of FE-SEM(bias 10m + no bias 6h)

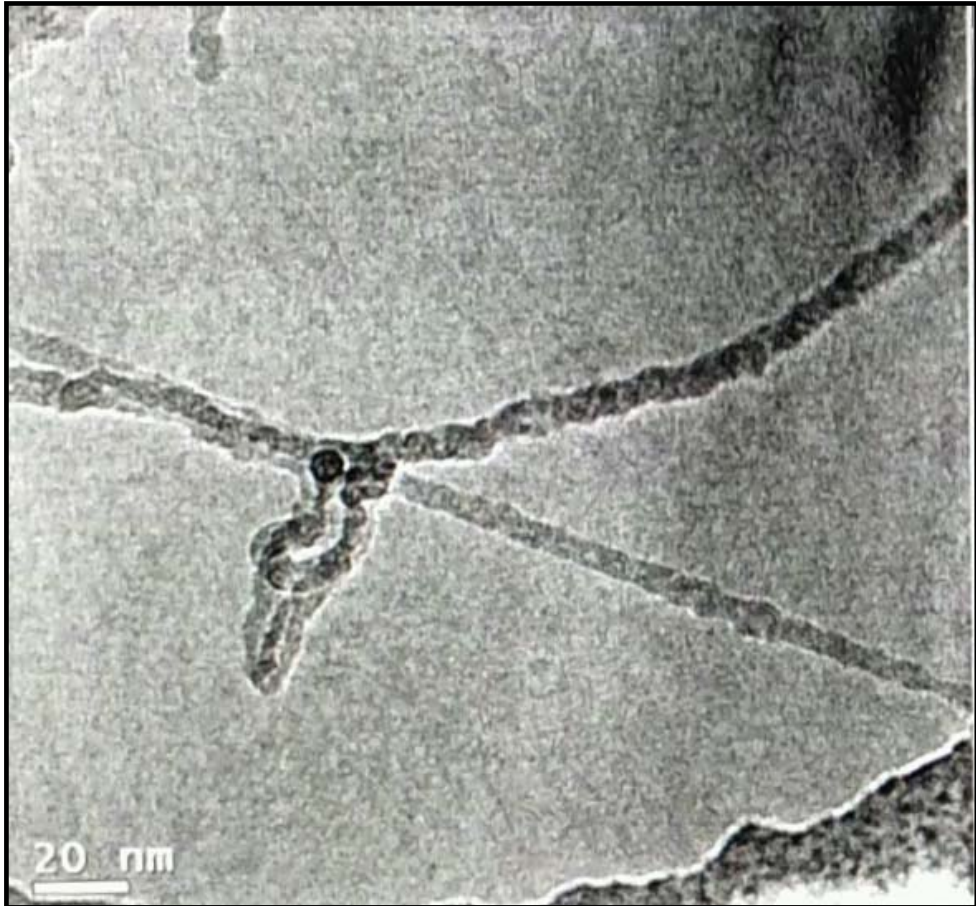


Fig. 14 TEM image of silicon nanowires

5. 결론

본 연구에서는 상압 화학 기상 증착(Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) 공정을 이용해서 500℃ 지역에서 챔버 내부에서 자연 발생하는 양, 음으로 하전된 나노 입자들을 DMA-FCE시스템을 이용해서 확인하였다. 그 결과 양과 음으로 하전된 나노 입자의 비율이 거의 1:1 의 비율로 존재한 다는 것을 확인하였다.

APCVD 저온지역에서는 이미지포스가 약한 유리 기판 위에 실리콘이 증착되지 않는 선택적 증착현상이 발생하는데 이를 기상 하전을 띤 나노입자가 존재한다는 것을 알았고 이들의 하전성을 이용하기 위해 교류전압을 가하여 기상 존재하는 하전된 입자들을 끌어당겼다. 또한 교류 전압의 세기를 증가시키면서 많은 기상의 입자들을 끌어당겼다. 그 결과 교류 전압을 가하지 않았을 때 보다 교류 전압의 세기를 점점 더 증가시켰을 때 더 많은 수의 실리콘 나노 입자들이 유리 기판 위에 증착된 것을 확인할 수 있었다. 단위 면적당 나노 입자들 수는 교류전압이 가장 강한 $\pm 200V$ 일 때 가장 많은 수가 확인 되었고 그 분포도 굉장히 고른 상태였다. 즉 증착이 되지 않는 이미지포스가 약한 유리 위에서도 교류 전압을 통해 실제로 기상 존재하는 하전을 띤 실리콘 나노입자들을 끌어올 수 있다는 것을 알게 되었다. 또한 TEM 분석 결과를 보면 바이어스를 걸지 않았을 때 보다 교류전압을 걸어 주었을 때 훨씬 더 많은 실리콘 나노입자들이 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

또한 APCVD 챔버 내에서 생성된 실리콘 나노 입자들을 저온에

서 직접 TEM grid를 통해 포획함으로써 입자들의 모양이나 결정성을 확인해 보았다. 그 결과 실리콘 나노 입자들의 크기는 DMA-FCE시스템을 통해 측정한 평균적인 크기보다는 작았는데 DMA-FCE시스템을 통해 측정한 평균적인 크기는 기상에서 어느 정도 하전을 띤 실리콘 입자들이 서로 뭉쳐 크기가 커진 것이라 생각된다. 또한 측정된 작은 실리콘 나노 입자들은 결정성을 갖고 있었다.

이처럼 교류전압을 통해 유리하게 증착한 실리콘 나노 입자들을 통해 성장시킨 실리콘 나노와이어는 초기에 증착되었던 실리콘 나노 입자들을 통해 자라난 것이라 보였다. 기존에 증착이 되어있던 실리콘 입자들은 유리 보다 이미지 포스가 강하기 때문에 기상에 존재하는 실리콘 입자들을 끌어오는데 더 유리하게 작용하였다. 초기 실리콘 나노 입자들이 많으면 많을수록 실리콘 나노와이어의 양이 많다는 것을 확인하였고 초기 실리콘 나노 입자의 분포가 고르면 고를수록 실리콘 나노와이어의 분포가 고르게 자란 것을 확인하였다. 또한 TEM으로도 나노와이어가 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 결과를 바탕으로 선택적 증착 현상이 발생하는 APCVD 저온지역의 이미지 포스가 약한 유리 위에서 우리는 기상에 하전을 띤 입자가 존재한다는 것을 알고 있기 때문에 강한 교류전압을 통해 기상의 하전을 띤 나노입자들을 끌어 올 수 있었다. 또한 기존에 증착된 실리콘 입자들이 유리 보다 이미지 포스가 강하기 때문에 기상에 존재하는 다른 실리콘 입자들을 끌어오는 데 더 유리하게 작용되어 실리콘 입자들이 실리콘 입자위에 증착되게 되고 정전기적인 힘에 의해 두께방향으로 입자가 달라붙기 보다는 끝쪽

으로 달라붙어 실리콘 나노와이어가 APCVD 저온지역 유리 위에서도 증착되었다.

본 연구를 통해 기상에 하전된 나노입자가 생성된다는 것을 다시 확인하고 선택적인 증착이 이루어지는 저온지역의 유리 에에서도 교류전압을 통해 이미지포스가 발생하는 것처럼 증착을 유도하였으며 이미 증착되어 있는 실리콘 나노입자와 유리 와의 이미지 포스 차이와 정전기적인 힘에 의해 실리콘 나노와이어의 성장을 유도할 수 있다는 것을 알았다. 즉, 이처럼 증착이 되지 않았던 유리 위에 교류 전압을 통해 실리콘 나노와이어를 성장시킴으로써 선택적 증착에 대한 이해와 저온에서의 유리 위에 실리콘 나노와이어를 성장시킬 수 있는 한가지 방법을 제시했다고 할 수 있겠다.

참 고 문 헌

- [1] M. D. Taczak and B. Rolfe, nanowire research and development a survey of selected research from 2001 to 2005, MITRE (2005)
- [2] <http://cmliris.harvard.edu/index.php>
- [3] <http://www.cchem.berkeley.edu/pdygrp/main.html>
- [4] M. Law, J. Goldberger, and P. Yang, Annu. Rev. Mater. Res. 34 83 (2004)
- [5] S. Sharma, T. I. Kamins, and R. S. Williams, Appl. Phys. A 80 1225 (2005)
- [6] 박석준 et al., 나노기술의 현황과 전망, 첨단기술정보분석 KISTI
- [7] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, Adv, Mater. 15 353 (2003)
- [8] N. M. Hwang, J. H. Hahn, D. Y. Yoon, J. Crystal Growth 162 (1996) 55.

- [9] J. Y. Kim, D. Y. Kim, N. M. Hwang, Pure Appl.Chem. 78[9], 1715–1722(2006)
- [10] N. M. Hwang, D. Y. Kim, international materials reviews, [49], 171–190(2004)
- [11] C. T. R Wilson : “On the Condensation Nuclei Produced in Gases by the Action of Rontgen rays, Uranium rays, Ultraviolet Light and Other Agents”, Phil. Trans. Roy. Soc 192 403(1899)
- [12] N. M. Hwang, J. H. Hahn, D. Y. Yoon, “Chemical potential of carbon in the low pressure synthesis of diamond” J. Crystal Growth. 160, 87–97(1996)
- [13] J. L Katz, F.C Wen, T. Mclaughlin et al., “Nucleation on Photo-excited Molecules”, Science 196(10)1203–1205(1997)
- [14] N. M. Hwnag, “New Mechanism of Thin Film Growth :Charged Cluster Model”
- [15] Woo S. Cheong, Nong M. Hwang and Duk Y. Yoon, “Observation of nanometer silicon clusters in the hot-filament CVD processes”, J. Crystal Growth 204 52–61 (1999)

- [16] H. M. Jang and N. M. Hwang, "Theory of the Charged Cluster Formation in the Low Pressure Synthesis of Diamond : Part II. Free Energy Function and Thermodynamic Stability", J. Mater. Res. 13(12)3536-3549(1998)
- [17] I. D. Jeon, C. J. Park, D. Y. Kim, N. M. Hwang, "Effect of methane concentration on size of charged clusters in the hot filament diamond CVD process", J. Crystal Growth, 223 (2001) 6
- [18] I. D. Jeon, C. J. Park, D. Y. Kim, N. M. Hwang, "Experimental confirmation of charged cluster in the hot filament diamond reactor", J. Crystal Growth, 213 (2000) 79
- [19] E. A. Stach et al., 'Watching GaN nanowires grow', Nano Lett., 3, pp 867-869 (2000)
- [20] W. P. Zheng, R. D. Zu, and Z. L. Wang, Science 291, p 1947 (2001)

Abstract

Nanowires(NWs) which have high aspect ratio have received wide attention as a result of their unique properties rather than bulk materials. Semiconductor nanowires have great electrical and optical properties that can be used in nanoscale devices like field-effect transistors, light emitting diode and sensors. Especially, silicon nanowires can be applied variously because silicon technologies have been highly developed. Recently, a lot of industries are focus on the deposition of silicon film or nanowires on the glass. Due to the low temperature deposition system, silicon film or nanowires can be normally deposited on the glass by Plasma CVD. However, it is very difficult to synthesis silicon nanowires on the glass by APCVD(Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) that is cheaper and easier to control than Plasma CVD.

In this study, by using charged nanoparticles in the gas phase, we synthesized silicon nanowires on the glass substrate which has low image force at low temperature by APCVD. At first, we installed DMA(Differential Mobility Analyzer) to investigate the distribution of charged nanoparticles. In order to grow silicon nanowires at low temperature, we increased alternative bias to deposit silicon nanoparticles more advantageously on the glass

which has low image force. By increasing the intensity of alternative bias, we investigated the number concentration per unit area and distribution of silicon nanoparticles on the glass by FE-SEM. Furthermore, because of the difference of image force between silicon nanoparticles which had already deposited and glass, silicon nanoparticles in the gas phase were easily deposited on them, and silicon nanowires could be grown based on the electrostatic force. Finally, silicon nanowires which were not synthesized on the glass by APCVD at low temperature could be deposited.

With these results, although selective deposition behavior was occurred, it is possible to deposit silicon nanowires on the glass at the low temperature by using charged nanoparticles and alternative bias. Due to the silicon nanowires which can be synthesized based on silicon nanoparticles deposited already, if we distribute silicon nanoparticles evenly by applying alternative bias to overcome selective deposition behavior, uniform silicon nanowires can be deposited on the glass at the low temperature by APCVD.

.

Keywords : charged nanoparticles, APCVD, silicon nanowires,
alternative bias, low temperature deposition,

selective deposition

Student Number : 2011-20660